

527, 328

Re PCT/PTO 10 MAR 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/025025 A1(51) 国際特許分類⁷: D21H 19/42, 19/40, 21/54

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011641

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 11 日 (11.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-266155 2002 年 9 月 11 日 (11.09.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子1丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大鐘 幸治 (OKO-MORI, Koji) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社 技術研究所内 Tokyo (JP). 山口 正人 (YAMAGUCHI, Masato) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社 技術研究所内 Tokyo (JP). 峯畑 和明 (MINE-HATA, Kazuaki) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社 技術研究所内 Tokyo (JP). 森井 博一 (MORII, Hirokazu) [JP/JP]; 〒

114-0002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社 技術研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 社本 一夫, 外 (SHAMOTO, Ichio et al.); 〒100-0004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COATED PAPER FOR PHOTOGRAVURE

(54) 発明の名称: グラビア印刷用塗工紙

(57) Abstract: A coated paper for photogravure having an original paper and, provided thereon, a coating layer containing a pigment and an adhesive, wherein the coating layer comprises an inorganic pigment having a volume-based distribution such that particles having a diameter of 0.4 to 4.2 μ m account for 65 % or more, and a hollow organic pigment having an average particle diameter of 0.1 to 0.6 μ m. The coated paper for photogravure is excellent in operability, has a low density, exhibits high gloss and has excellent printing suitability.(57) 要約: 本発明は、グラビア印刷用塗工紙に関し、操作性に優れ、低密度で光沢度が高く、優れた印刷適性を備えたグラビア印刷用塗工紙を提供することにある。原紙上に、顔料および接着剤を含有する塗工層を設けてなるグラビア印刷用塗工紙において、体積基準で0.4~4.2 μ mが65%以上の体積基準分布を有する無機顔料と、平均粒径が0.1~0.6 μ mの中空有機顔料を含有した塗工層を有するグラビア印刷用塗工紙。

WO 2004/025025 A1

明細書

グラビア印刷用塗工紙

(発明の属する技術分野)

- 5 本発明は、グラビア印刷用塗工紙に関し、操業性に優れ、低密度で光沢度が高く、優れた印刷適性を備えたグラビア印刷用塗工紙及びそのグラビア印刷用塗工紙の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

- 10 グラビア印刷は、版の凹部分のインキを加圧下で転移するという凹版印刷であり、階調再現性に優れているため、雑誌、カタログ、パンフレットなどの商業印刷分野等で用いられている。

- グラビア印刷では、オフセット印刷と比較して版が硬質の金属ロールで、印刷時に版が用紙に完全に密着しにくいために、
15 グラビア印刷時に網点が欠落するミストットが生じる。そのため、グラビア印刷用塗工紙の原紙と塗工層には、平滑性およびクッション性などが要求される。

- グラビア印刷用塗工紙に平滑性を付与する場合、高線圧でスーパーカレンダー処理等を行うことが一般的であるが、高線圧でカレンダー処理した場合、塗工層表面は平滑になるが、塗工紙
20 密度が高くなる。

- 近年、郵便料金の改定等を反映し、書籍も重厚なものから軽いものが好まれるようになってきた。これに伴い、紙にも軽量化が求められてきている。また環境保護気運の高まりに伴い、
25 森林資源から製造される製紙用パルプを有効に活用する上でも紙の軽量化は避けて通れない問題であり、グラビア印刷用塗工紙の分野においても、軽量化の傾向にある。

従来のグラビア印刷用塗工紙の製造方法に基づき軽量化を試みた場合、不透明度が低く、剛直性に欠ける。また、低坪量化

にともない塗工量も減少させざるをえなくなるため、従来の技術に基づきグラビア印刷用塗工紙を生産した場合、印刷光沢度も低下する。

- 一般に不透明度を向上させ、かつ紙を剛直にするためには、
- 5 紙を嵩高にする必要がある。紙の低密度化の方法として、紙の主原料である製紙用パルプの検討があげられる。一般的に製紙用パルプには木材パルプが使用されている。低密度化のためのパルプとしては、化学薬品により繊維中の補強材料であるリグニン
- 10 やグラインダーで木材を磨り潰すことにより製造される機械パルプの方が繊維は剛直であり、低密度化には有利である。その中でもグランドパルプ（G P）は低密度化への寄与は大きい。通常製紙用パルプは叩解処理によって繊維を柔軟にし、フィブリル化するが、叩解処理は低密度化とは相反する処理であり、
- 15 出来るだけ行わないことが低密度化のためには望ましい。

- パルプ化樹種の選択によっても、紙の密度は大きく影響を受ける。すなわち、木材繊維自体が粗大な方が低密度化が可能である。例えば広葉樹材においては、比較的low密度化が可能な樹種としてはガムウッド、メープル、バーチなどが上げられる。
- 20 しかしながら、現在の環境保護気運の高まりの中では特にこれら樹種のみを特定して集荷しパルプ化することは困難である。

- 近年の環境保護気運の高まりや、資源保護の必要性から古紙パルプの配合増が叫ばれている。古紙パルプは上質紙、新聞紙、雑誌、チラシ、塗工紙等その紙質上から明確に分類してパルプ
- 25 化される場合は少なく、混合されたままパルプ化されるため、パルプの性質としてバージンの機械パルプと比較して密度は高くなる傾向にある。この理由として古紙パルプの繊維分は化学パルプ、機械パルプの混合物であることがあげられる。また、紙中に含まれる填料分あるいは塗工紙の填料成分として、一般

的に使用されるタルク、カオリン、クレーはその配合により密度を高くする傾向にある。このように古紙パルプの配合増は用紙密度を高くする傾向がある。

5 以上のように、従来の手法をベースにパルプのみを変更してグラビア印刷用塗工原紙を抄造した場合においても、不透明度および剛直性は十分なものではなく、この手法のみでは軽量化されたグラビア印刷用塗工紙の製造は困難である。

抄造時における低密度化の検討としては、抄造時にはそのプレス行程で出来るだけプレス圧を低くすること、また紙の表面
10 に平滑性を付与するために行われるカレンダー処理は行わない方がよい。

このようなパルプ化、抄造時の工夫のほかに、塗工原紙に対してパルプに次いで多く配合されている填料分の検討も行われている。例えば、填料分として中空の合成有機物のカプセルを
15 配合することにより低密度化を達成する方法が特公昭52-118116号公報に開示されている。また、抄紙時のドライヤー部での熱にて膨張することにより低密度化を達成する合成有機発泡性填料（例えば商品名：EXPANSEL、日本フィライト株式会社製）も提案されている。しかしながら、これらの
20 合成有機発泡性填料を用いる方法では抄紙時の乾燥条件が難しく、またこの手法のみでを変更してグラビア印刷用塗工紙を抄造した場合においても、低密度かつ印刷光沢度が優れたグラビア印刷用塗工紙の製造は困難である。

また、填料分ではないが、特開平8-13380に示される
25 ように微細フィブリル化セルロースを添加する方法も提案されている。この微細フィブリル化セルロースを用いる方法では、微細セルロースを特別に調整する必要があり、さらに抄紙時にパルプのフリーネスをCSF400ml以上、好ましくはCSF500ml以上にする必要があり、機械パルプを多く配合し

た紙料ではフリーネスを調整することが困難である。

印刷方式の多様化にともない、印刷用紙に対する要求も高くなり、それに伴い様々な技術が開発されている。カレンダー仕上げ方法においても、従来のスーパーカレンダーに代わり、高温カレンダーによる方法が多数提案されており、仕上げ速度の高速化とともに、印面光沢度、不透明度および剛度等が相対的に向上されることが報告されているが、この手法のみを変更してグラビア印刷用塗工紙を抄造した場合においても、低密度にならず課題を解決することは困難である。

10 また、グラビア印刷用塗工紙の製造方法においては、できるだけ高品質を維持し、生産性を上げコストダウンを図ることも重要である。この方法としては、塗工速度を上げて操業性を向上することが必要である。但し、塗工速度を上げた場合には、塗工適性の良好な塗工液を用いる必要があり、一般的な塗料を用いて塗工速度を上げた場合、原紙に転写された塗料をブレードで掻き取る際に塗料にかかる剪断力は高くなり、塗工液の流動性が悪化し、ストラクタイト、スクラッチ、ストリーク等が発生し、操業性に劣る問題があった。

20 本発明者等は、特開 2002-88679 号公報（特許文献 1 参照）において、塗工層の顔料として、体積基準で 0.4 ～ 4.2 μm の範囲に 65% 以上含まれるカオリンを顔料 100 重量部当たり 50 重量部以上で、ガラス転移温度が -50 ～ 0℃ の共重合ラテックスを接着剤として使用することにより、低密度で、高い白紙光沢度を有し、グラビア適性のスペckル等が改善されたグラビア印刷用塗工紙を得ることを示した。しかしながら、塗工速度が 600 m/分以上になるとストラクタイト、スクラッチ、ストリーク等が発生し、操業性に劣る場合があった。

このように、従来の技術の単なる応用では、操業性に優れ、

所望の特性を持ったグラビア印刷用塗工紙を得ることは困難であった。

特許文献 1 : 特開 2 0 0 2 - 8 8 6 7 9 号公報

(発明が解決しようとする課題)

- 5 以上のような状況に鑑み、本発明の課題は、グラビア印刷用塗工紙に関し、操業性に優れ、低密度で光沢度が高く、優れた印刷適性を備えたグラビア印刷用塗工紙及びその製造方法に関するものである。

(課題を解決するための手段)

- 10 本発明は、原紙上に、顔料および接着剤を含有する塗工層を有するグラビア印刷用塗工紙において、体積基準で 0 . 4 ~ 4 . 2 μ m が 6 5 % 以上の体積基準分布を有する無機顔料と、平均粒径が 0 . 1 ~ 0 . 6 μ m の中空有機顔料を含有した塗工層を有することにより、操業性に優れ、低密度で白紙光沢度、印刷
- 15 光沢度が高く、グラビア印刷時における網点欠落率が低く、優れた印刷適性を備えたグラビア印刷用塗工紙を効率よく製造可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

- 特に、小粒径の中空有機顔料の含有量が無機顔料 1 0 0 重量部に対して 2 ~ 3 0 重量部含有させた場合、体積基準で 0 . 4
- 20 ~ 4 . 2 μ m が 6 5 % 以上の体積基準分布を有する無機顔料と組み合わせた塗料粘度が最適化され、操業性が更に良好になる。

- また、低線圧でカレンダー処理した場合においも光沢度発現性、平滑度発現性が向上し、有機顔料自体の密度も低いため、塗工紙の密度はより低くなり、不透明度、剛度は高くなる。また、
- 25 無定型シリケートを原紙重量あたり 3 ~ 1 2 重量% 含有した原紙を使用することにより、塗工紙密度は更に低くすることができる。無定型シリケートを含有する低密度の原紙を使用すると、塗工液は浸透しやすく、塗工適性及び品質も劣る傾向にあるが、本発明の特定の粒径を規定した無機顔料と小粒径の中空有機顔料を含

有する塗工液を塗工した場合、塗工液が原紙に浸透しにくくなり、塗工適性が良好で、光沢発現性等の品質にも優れる。

(発明の実施の形態)

本発明においては、原紙上に、特定の体積粒度分布を有する
5 無機顔料と、小粒径の中空有機顔料を塗工層に含有することが重要である。

無機顔料としては、塗工顔料の体積分布粒径が0.40～4.20 μm の範囲に65%以上含まれる無機顔料を使用することが重要である。体積分布粒径が小さい顔料を使用した場合、白
10 紙光沢度は高くなるが、体積分布粒径が大きな顔料を使用した場合と比較して印刷光沢度は低く、原紙被覆性も劣る。そのため、体積分布粒径が小さい顔料を多く配合した顔料を使用し、塗工量を減らし、原紙坪量を増やすことにより優れた白紙外観と印刷適性を備えた嵩高なグラビア印刷用塗工紙を製造することは困難である。また、体積分布平均粒径が大きい顔料を使用した場合、印面光沢度および原紙被覆性は良好になるが、体積分布粒径が小さい顔料を使用した場合と比較して白紙光沢度は低くなりすぎ、優れた白紙外観と印刷適性を備えた嵩高なグラ
15 ビア印刷用塗工紙を製造することは困難である。塗工顔料の体積分布粒径が0.40～4.20 μm の範囲に65%以上含まれる無機顔料を使用することにより、白紙光沢度および印刷光沢度が高く、被覆性に優れる。また、上記の顔料を使用した場合、白紙光沢度および印刷光沢度が高く、被覆性に優れる塗工層を得ることができるため、塗工量を減らし、原紙坪量を増やし、更なる低密度化をはかることが可能になる。無機顔料とし
20 て、塗工顔料の体積分布粒径が0.40～4.20 μm の範囲に65%以上含まれる無機顔料を使用すれば、本発明に用いられる無機顔料としては特に制限はなく、発明の目的を損なわない範囲で複数の無機顔料を併用することができる。無機顔料と

しては、塗工紙用に従来から用いられている、カオリン、クレ一、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、タルク、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、珪酸、珪酸塩、コロイダルシリカ、サチンホワイトなどの無機顔料で
5 あり、これらの無機顔料は必要に応じて単独または2種類以上併用して使用できる。好ましくは、印刷適正を向上させるために、無機顔料100重量部当たり、カオリンを75重量部以上配合することが好ましい。

また、本発明に用いられる有機顔料は、平均粒径が0.1～
10 0.6 μm かつ中空であることが重要である。平均粒径が0.1 μm 未満の場合、カレンダー処理時の光沢度発現性が相対的に劣る。平均粒径が0.6 μm を越える場合、塗工無機顔料の体積分布粒径が0.40～4.20 μm の範囲に65%以上含まれる無機顔料と組み合わせて使用した場合、塗工液粘度が高く
15 なり、塗工適性が悪く均一な塗工層を得ることが困難になり、カレンダー処理時の平滑度発現性が劣る。中空有機顔料の含有量が顔料100重量部に対して2～30重量部含有させた場合、体積基準で0.4～4.2 μm が65%以上の体積基準分布を有する無機顔料と組み合わせた塗工液の粘度は最適化され、操
20 業性が更に良好になる。有機顔料として粒径が0.1～0.6 μm かつ中空のものを配合すれば、密実型等の有機顔料を、発明の目的を損なわない範囲で併用することができる。

本発明の塗工層に用いられる接着剤としては特に制限はなく、発明の目的を損なわない範囲で複数の接着剤を併用する
25 ことができる。接着剤としては塗工紙用に従来から用いられている、スチレン・ブタジエン系、スチレン・アクリル系、エチレン・酢酸ビニル系、ブタジエン・メチルメタクリレート系、酢酸ビニル・ブチルアクリレート系等の各種共重合体、あるいは無水マレイン酸共重合体、アクリル酸・メチルメタ

クリレート系共重合体等の合成接着剤；カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白などの蛋白質類；酸化澱粉、陽性澱粉、尿素燐酸エステル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉などのエーテル化澱粉などの通常の塗工紙用接着剤１種以上を適宜選択して使用される。これらの接着剤の総量は無機顔料１００重量部に対して３～５０重量部、より好ましくは３～１２重量部程度の範囲で使用される。本発明で使用する接着剤としては、ガラス転移温度は、－１０℃～－５０℃の共重合体ラテックスであることが好ましい。この範囲のものを使用することによって、グラビア印刷に適したクッション性を有する塗工層となる。

本発明の塗工液には、分散剤、保水剤、消泡剤、耐水化剤等の通常使用される各種助剤を使用しても良い。本発明で使用する助剤としては、アクリル系合成保水剤、ヒドロキシエチルセルロースを用いることが好ましく、会合型のアクリル系合成保水剤を使用するのがより好ましい。会合型アクリル系合成保水剤は、塗工液の保水性を向上させ、かつ塗工液の高ずり粘度を低くする働きがある。そのため、高速塗工に適するとともに、塗工時に塗料が塗工原紙内部に押し込まれず、原紙上の塗工層を嵩高にし、塗工層のクッション性が向上するため、グラビア印刷時の網点欠落率は低くなりやすい。また、ヒドロキシエチルセルロースも同様の効果があり、顔料としてデラミネーテッドクレーを用いた時は顕著である。尚、アクリル系合成保水剤および／またはヒドロキシエチルセルロースを用いる場合、配合量としては、無機顔料１００重量部に対して０．１～１．０重量部が好ましい。

本発明に用いる原紙としては、無定形シリケートを原紙重量あたり３～１２重量％含有することが好ましい。この範囲の含有量とすることにより、より低密度で、高い印刷光沢度が得ら

れ、網点欠落率も低くなり、表面強度も良好である。また、より低密度で、表面強度を良好にするために、無定形シリケートの嵩比重は、 $0.2 \sim 0.8 \text{ g/ml}$ であることが望ましく、更に好ましくは、無定形シリケートの嵩比重は、 $0.4 \sim 0.8 \text{ g/ml}$ であることが望ましい。

5 8 g/ml であることが望ましい。

本発明において用いる填料である無定形シリケートは、いわゆるホワイトカーボン系填料である。無定形シリカは合成非晶質シリカの一種で、ホワイトカーボン、含水ケイ酸とも呼ばれ、代表的な製法としては、ケイ酸ナトリウム（水ガラス）と硫酸を反応させ $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度の凝集体（ $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）として製造される。また、上記の反応群に他の無機化合物、例えばアルミニウム化合物などのケイ酸塩を無定形シリケートと称し、その組成により、含水ケイ酸アルミニウム、含水ケイ酸アルミニウムソーダ、含水ケイ酸カルシウム、含水ケイ酸マグネシウムなどがある。また、無定形シリケート以外のタルク、カオリン、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、酸化チタン等の他の填料を混合してもよい。

原紙の抄紙方法については特に限定されるものではなく、トップワイヤー等を含む長網マシン、丸網マシン、二者を併用したマシン、ヤンキードライヤーマシン等を用いて、酸性抄紙、中性抄紙、アルカリ性抄紙方式で抄紙した原紙のいずれであってもよく、新聞古紙から得られる回収古紙パルプを含む中質原紙も使用できる。また、サイズプレス、ビルブレード、ゲートロールコーター、プレメタリングサイズプレスを使用して、澱粉、ポリビニルアルコールなどを予備塗工した原紙や、ピグメントと接着剤を含む塗工液を一層以上予備塗工した塗工原紙も使用できる。塗工原紙としては、一般の塗工紙に用いられる坪量が $30 \sim 400$ 、好ましくは、 $30 \sim 200 \text{ g/m}^2$ 程度のものが適宜用いられる。

調整された塗工液は、ブレードコーター、バーコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、リバーズロールコーター、カーテンコーター、サイズプレスコーター、ゲートロールコーター等を用いて、一層もしくは二層以上を原紙上に片面あるいは両面塗工する。本発明の塗工量の範囲は、片面当たり 5 g/m^2 以上 25 g/m^2 以下が好ましく、より好ましくは 5 g/m^2 以上 16 g/m^2 以下である。また、本発明においては、好ましくは、塗工速度が 600 m/分 以上、より好ましくは、塗工速度が 1000 m/分 以上の高速でも操業性が優れるものである。

湿潤塗工層を乾燥させる方法としては、例えば蒸気過熱シリンダ、加熱熱風エアドライヤ、ガスヒータードライヤ、電気ヒータードライヤ、赤外線ヒータードライヤ等各種の方法が単独もしくは併用して用いられる。

以上の様に塗工乾燥された塗工紙は、カレンダー処理を施さないまま、もしくはスーパーカレンダー、高温ソフトニップカレンダー等で平滑化処理を行う。本発明の効果は、特に坪量が 40 g/m^2 以上 120 g/m^2 以下の塗工紙において優れ、特に白紙光沢度 70% 以上で、密度が 1.10 g/cm^3 以下のグラビア印刷用塗工紙を得ることができるものである。

20 (実施例)

以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、勿論これらの例に限定されるものではない。なお、特に断らない限り、例中の部および%はそれぞれ重量部および重量%を示す。尚、塗工液および得られたグラビア印刷用塗工紙について以下に示すような評価法に基づいて試験を行った。

〈評価方法〉

(1) 体積分布平均粒径：MALVERN Instruments社製 Laser Diffraction粒度分布測定器を用いて、体積分布平均粒径を測定した。

(2) 白紙光沢度：J I S P 8 1 4 2に基づいて測定した。

(3) 印刷光沢度：大蔵省式グラビア単色印刷機を用いて、印刷速度40m/min、印圧10kgf/cmで印刷し、得られた印刷物の表面をJ I S P 8 1 4 2に基づいて測定した。

5 (4) 網点欠落率：上記したグラビア単色印刷方式により印刷された塗工紙の網点欠落率は、目視により評価した。◎：極めて良好、○：良好、△：やや劣る、×：劣る

10 (5) 剛度：J I S P 8 1 4 3に基づいて測定し、評価は以下の基準で行った。◎：極めて良好、○：良好、△：やや劣る、×：劣る

(6) 不透明度：J I S P 8 1 3 8に基づいて測定し、評価は以下の基準で行った。◎：極めて良好、○：良好、△：やや劣る、×：劣る

15 (7) 塗工適性：ブレード塗工時のストリーク、スクラッチおよび塗工液の流動性を指標として、以下の基準で評価した。◎：極めて良好、○：良好、△：やや劣る、×：劣る

[実施例1]

エンジニアードカオリン（エンゲルハード社製 E C L I P S 6 5 0，体積分布粒径0.40～4.20μm：65.3%）80部、微粒重質炭酸カルシウム（ファイマテック社製 F M T - 9 0，体積分布粒径0.40～4.20μm：71.9%）20部からなる無機顔料（体積分布粒径0.40～4.20μm：66.6%）に、分散剤として対無機顔料でポリアクリル酸ソーダ0.2部を添加してセリエミキサーで分散し、
25 固形分濃度が70%の顔料スラリーを調成した。このようにして得られた顔料スラリーに、中空有機顔料（日本ゼオン社製 M H 5 0 5 5，平均粒径0.5μm）10部、アルカリ増粘型のスチレン・ブタジエン共重合体ラテックス（ガラス転移温度-20℃、ゲル含量85%）10部、およびヒドロキシエチル

エーテル化澱粉（ペンフォード社製 PG 295）1部、会合型アクリル系合成保水剤（アルコケミカル社製 L-89）0.2部を加え、さらに水を加えて固形分濃度 58% の塗工液を得た。

- 5 填料として含水ケイ酸アルミニウムソーダを原紙重量あたり 6%（嵩比重 0.4 g / m l）、タルクを 6% 含有し、製紙用パルプとして機械パルプを 30 重量% 含有する坪量 50 g / m² の中質紙を塗工原紙として用いた。

- 10 上記の原紙に前述の塗工液を片面当たりの塗工量が 11 g / m² になるように、800 m / 分の塗工速度のブレードコーターで両面塗工を行い、塗工紙水分が 5.5% になるように乾燥した。

- 15 次いで、ロール温度 70℃、2 ニップ、カレンダー線圧 200 k g / c m、通紙速度 10 m / 分でスーパーカレンダー処理を行いグラビア印刷用塗工紙を得た。

[実施例 2]

- 20 実施例 1 において、原紙用の填料として含水ケイ酸アルミニウムソーダを紙重量あたり 6%（嵩比重 0.4 g / m l）、タルクを 6% のかわりにタルクを 12 重量% に変更した以外は実施例 1 と同様の方法でグラビア印刷用塗工紙を得た。

[実施例 3]

実施例 1 において、中空有機顔料（日本ゼオン社製 MH 5055, 平均粒径 0.5 μ m）10 部を 35 部に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法でグラビア印刷用塗工紙を得た。

- 25 [実施例 4]

塗工速度 1100 m / 分以外は、実施例 1 と同様の方法でグラビア印刷用塗工紙を得た。

[比較例 1]

実施例 1 において、エンジニアードカオリン（エンゲルハー

ド社製 ECLIP S 650, 体積分布粒径 0.40 ~ 4.20 μm : 65.3%) 80部、微粒重質炭酸カルシウム (ファイマテック社製 FMT-90, 体積分布粒径 0.40 ~ 4.20 μm : 71.9%) 20部からなる無機顔料 (体積分布粒径 0.40 ~ 4.20 μm : 66.6%) のかわりに、1級クレ
レー (エンゲルハード社製 ウルトラホワイト90, 体積分布
粒径 0.40 ~ 4.20 μm : 59.8%) 70部、デラミネ
ートクレ (ヒューバー社製 ハイドラプリント, 体積分布粒
径 0.40 ~ 4.20 μm : 53.2%) 20部、微粒重質炭
酸カルシウム (ファイマテック社製 FMT-90, 体積分布
粒径 0.40 ~ 4.20 μm : 71.9%) 10部からなる無
機顔料 (体積分布粒径 0.40 ~ 4.20 μm : 59.7%)
に変更した以外は実施例1と同様の方法でグラビア印刷用塗工
紙を得た。

15 [比較例2]

実施例1において、中空有機顔料 (日本ゼオン社製 MH5055, 平均粒径 0.5 μm) 10部のかわりに、中空有機顔料 (ローム&ハース社製 HP1055, 平均粒径 1.0 μm) 10部に変更した以外は実施例1と同様の方法でグラビア
印刷用塗工紙を得た。

[比較例3]

実施例1において、中空有機顔料 (日本ゼオン社製 MH5055, 平均粒径 0.5 μm) 10部のかわりに、密実有機顔料 (日本ゼオン社製 V1007, 平均粒径 0.3 μm) 10
部に変更した以外は実施例1と同様の方法でグラビア印刷用塗
工紙を得た。

[比較例4]

実施例1において、エンジニアードカオリン (エンゲルハード社製 ECLIP S 650, 体積分布粒径 0.40 ~ 4.20 μm : 65.3%) 80部、微粒

- 重質炭酸カルシウム（ファイマテック社製 FMT-90、体積分布粒径0.40～4.20 μ m：71.9%）20部からなる無機顔料（体積分布粒径0.40～4.20 μ m：66.6%）のかわりに、エンジニアードカオリン（エンゲルハード社製 ECLIPS650、体積分布粒径0.40～4.20 μ m：65.3%）75部、微粒重質炭酸カルシウム（ファイマテック社製 FMT-90、体積分布粒径0.40～4.20 μ m：71.9%）15部、デラミネートクレー（ヒューバー社製 ハイドラプリント、体積分布粒径0.40～4.20 μ m：53.2%）10部からなる無機顔料（体積分布粒径0.40～4.20 μ m：65.1%）に変更し、中空有機顔料を配合しなかったこと以外は実施例1と同様の方法でグラビア印刷用塗工紙を得た。

以上の結果を表1に示した。

表1

	密度 g/cm ³	白紙光沢度 %	印刷光沢度	網点欠落率	剛度	不透明度	塗工適性
実施例1	1.05	75	90	◎	◎	◎	◎
実施例2	1.12	78	95	◎	○	○	◎
実施例3	1.03	77	93	○	◎	◎	○
実施例4	1.05	74	89	◎	◎	◎	○
比較例1	1.07	64	78	△	◎	◎	×
比較例2	1.04	68	83	△	◎	◎	×
比較例3	1.16	68	84	○	○	○	◎
比較例4	1.15	64	80	◎	×	×	△

（発明の効果）

- 15 本発明により、操作性に優れ、低密度で、白紙光沢度、印刷光沢度が高く、網点欠落率が少ない、優れた印刷適性を備えたグラビア印刷用塗工紙を効率よく得ることができる。

請求の範囲

1. 原紙上に、顔料および接着剤を含有する塗工層を設けてなるグラビア印刷用塗工紙において、体積基準で0.4～4.2
5 μm が65%以上の体積基準分布を有する無機顔料と、平均粒径が0.1～0.6 μm の中空有機顔料を含有した塗工層を有するグラビア印刷用塗工紙。
2. 前記中空有機顔料の含有量が無機顔料100重量部に対して2～30重量部含有することを特徴とする請求項1記載のグ
10 ラビア印刷用塗工紙。
3. 無定形シリケートを原紙重量あたり3～12重量%含有することを特徴とする請求項1又は2記載のグラビア印刷用塗工紙。
4. 無機顔料としてカオリンを、無機顔料100重量部当たり、
15 75重量部以上配合することを特徴とする請求項1～3記載のグラビア印刷用塗工紙。
5. 請求項1～4いずれかに記載のグラビア印刷用塗工紙の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/11641

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ D21H19/42, D21H19/40, D21H21/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ D21H11/00-27/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPIL, D21H19/42, D21H21/54

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-88679 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 27 March, 2002 (27.03.02), Full text (Family: none)	1-5
Y	JP 2002-161494 A (Daio Paper Corp.), 04 June, 2002 (04.06.02), Claim 1; Par. Nos. [0012], [0014], [0032] to [0034], [0039]; table 1 (Family: none)	1, 2, 4, 5
Y	JP 11-279990 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 12 October, 1999 (12.10.99), Claim 1; Par. Nos. [0016], [0017], [0026] (Family: none)	1, 2, 4, 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
04 December, 2003 (04.12.03)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2003 (16.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11641

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3-82897 A (Kanzaki Paper Mfg. Co., Ltd.), 08 April, 1991 (08.04.91), Claims; Page 1; page 2, upper right column, line 3 to page 3, upper left column, line 18 (Family: none)	1, 2, 4, 5
Y	JP 6-235194 A (New Oji Paper Co., Ltd.), 23 August, 1994 (23.08.94), Claim 1; Par. No. [0013] (Family: none)	1, 2, 4, 5
Y	JP 2001-288690 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 19 October, 2001 (19.10.01), Par. Nos. [0010], [0011], [0036] (Family: none)	3, 4, 5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. D21H19/42, D21H19/40, D21H21/54

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. D21H11/00-27/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL D21H19/42 D21H21/54

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-88679 A (日本製紙株式会社) 2002.03.27, 全文 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2002-161494 A (大王製紙株式会社) 2002.06.04, 【特許請求の範囲】 【請求項1】, 【0012】, 【0014】, 【0032】 乃至 【0034】, 【0039】 【表1】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5
Y	JP 11-279990 A (三菱製紙株式会社) 1999.10.12, 【特許請求の範囲】 【請求項1】, 【0016】, 【0017】, 【0026】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.12.03

国際調査報告の発送日

16.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山崎 利直



4S

2932

電話番号 03-3581-1101 内線 3472

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 3-82897 A (神崎製紙株式会社) 1991. 04. 08, 第1頁特許請求の範囲, 第2頁右上欄第3行乃至第3頁左上欄第18行. (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5
Y	JP 6-235194 A (新王子製紙株式会社) 1994. 08. 23, 【特許請求の範囲】 【請求項1】, 【0013】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5
Y	JP 2001-288690 A (日本製紙株式会社) 2001. 10. 19, 【0010】, 【0011】, 【0036】 (ファミリーなし)	3, 4, 5